

# SÍNTESE DO OXIFOSFATO DE NÍÓBIO (V) HIDRATADO $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ A PARTIR DO HEXANIÓBATO DE POTÁSSIO $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Augusto Celso Antunes, Sérvulo Folgueras-Dominguez

Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - CEP. 13565-905 - São Carlos - SP

Luiz Fernando de Moura

Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos - CEP. 13565-905 - São Carlos - SP

Recebido em 20/7/92; cópia revisada em 13/8/93

**Hydrated niobium (V) oxyphosphate,  $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , has been prepared by reaction between phosphoric acid and potassium hexaniobate taken in molar relations from 1 up to 20 at 25°C. The compound was characterized by X-ray powder diagrams, infrared spectroscopy and chemical analysis. Thermal behaviour (TG and DSC measurements) was studied.**

**Keywords: hydrated niobium(V) oxyphosphate; reaction; potassium hexaniobate.**

## 1. INTRODUÇÃO

A pesquisa para encontrar materiais que apresentam a propriedade de serem trocadores iônicos tem levado ao estudo do comportamento de alguns fosfatos de metais de transição como os de zircônio, tório, crômio, titânio e nióbio<sup>1</sup>.

As propriedades químicas dos oxifosfatos de nióbio(V) hidratados devem-se principalmente à natureza lamelar da estrutura destes compostos. Apesar de que ainda não se tenha efetuado nenhum estudo cristalográfico mais detalhado sobre eles, Chernorukov e colaboradores<sup>2</sup> propuseram uma estrutura para os hidratados  $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \geq n \geq 1$ ) baseando-se no estudo cristalográfico do  $\text{NbOPO}_4$  anidro efetuado por Longo e Kierkegaard<sup>3</sup>.

Beneke e Lagaly<sup>4</sup> admitiram a existência de uma fase intermediária di-hidratada do oxifosfato de nióbio(V). Esta fase intermediária entre a mono e a tri-hidratada foi conseguida com uma cuidadosa desidratação térmica no intervalo de temperaturas de 85 a 105°C, utilizando  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  como agente desidratante.

A estabilidade dos hidratados não se encontra bem definida na literatura<sup>2,4,6</sup>. Pelos estudos realizados até o momento, supõe-se que a mudança da fase hidratada para anidra seja irreversível. Porém, a temperatura em que ocorre a desidratação completa parece estar relacionada com o modo de preparação e com as condições experimentais usadas no tratamento térmico<sup>4</sup>.

O primeiro trabalho sobre métodos de preparação e processos de caracterização de fosfatos de nióbio(V) foi realizado por Hahn<sup>7</sup> em 1951. Nesse trabalho foram utilizados quatro processos distintos: os dois primeiros partiram do óxido de nióbio(V) recém-precipitado; no terceiro, usou-se hexaniobato de potássio como material de partida, e no quarto, realizou-se fusão a 1000°C de uma amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  previamente impregnada com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) em excesso.

Deulin e colaboradores<sup>6,8</sup> descrevem a preparação de oxifosfato de nióbio(V) por duas rotas distintas: uma delas se processa pela adição de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a uma solução contendo  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, a outra rota parte de uma solução de niobato de potássio, ácido nítrico ou clorídrico e ácido fosfórico em excesso.

Pazini<sup>9</sup> utilizou-se do complexo di-hidrogeno tris(oxalato) oxoniobato(V) de amônio tri-hidratado em reação com ácido fosfórico, com e sem adição de outros ácidos inorgânicos. Outra alternativa foi a de precipitar o oxifosfato de nióbio(V) por adição de fosfatos de amônio.

Neste trabalho foram estudadas as condições de preparação de oxifosfato de nióbio(V) hidratado, sem a presença de fases contaminantes, a partir do hexaniobato de potássio. Suas propriedades estruturais foram elucidadas com base nas análises por difração de raios-X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise química e análise térmica (DSC e TG).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O oxifosfato de nióbio(V) hidratado foi preparado por reação, em solução aquosa, entre ácido fosfórico (14,83 M) de grau P.A. (Merck) e hexaniobato de potássio  $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  produzido pela CBMM (AD/654) (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração).

A relação molar inicial  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$  dos reagentes variou de 1,04 a 20,89 de acordo com os valores da tabela 1.

**Tabela 1.** Condições de precipitação nas preparações de oxifosfato de nióbio(V).

Código de preparação	pH	Relação molar inicial $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$
a	4,91	1,04
b	2,10	2,09
c	1,50	5,22
d	0,80	10,45
e	0,58	20,89

O método de preparação consistiu em adicionar a solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à solução de  $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ , à temperatura de 25°C e sob agitação constante, mantida durante vinte minutos.

Para acelerar o aumento do tamanho das partículas as amostras foram aquecidas a 50°C por vinte minutos e deixadas em repouso para o envelhecimento do precipitado. Após quarenta e oito horas de envelhecimento filtrou-se sob vácuo as amostras **d** e **e**, em um funil de placa porosa.

Os demais precipitados necessitaram de setenta e duas horas até que suas partículas atingissem diâmetros suficientes para realizar as filtrações. Em seguida, os precipitados foram lavados com água destilada até que o pH da solução residual atingisse o valor de 7,0. Os géis obtidos foram congelados à temperatura de -20°C e secos por liofilização<sup>10</sup> durante qua-

renta e oito horas. Após a etapa de secagem foram realizados tratamentos térmicos a 1000°C por quatro horas. Foi utilizada a difração de raios-X, com radiação Cu K $\alpha$ , no difratômetro de pó de ânodo rotatório Rotaflex-Rigaku modelo RU 200-B do Laboratório de Raios-X do Departamento de Física do Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (IFQSC-USP).

A determinação de fósforo e de nióbio no oxifosfato de nióbio(V) hidratado foi realizada por análise colorimétrica em espectrofotômetro Micronal B380 do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (DQ-UFSCar), utilizando-se o método do azul de molibdênio<sup>11</sup> e do piragol-sulfito<sup>12</sup>, respectivamente.

O comportamento térmico do oxifosfato de nióbio(V) hidratado foi estudado através de termogravimetria e de calorimetria exploratória diferencial em Equipamento Du Pont tipo 9900/951 do Laboratório de Química Analítica do Departamento de Química e Física Molecular do IFQSC-USP.

As frequências de vibração do composto NbOPO<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, no intervalo de 4000 a 200 cm<sup>-1</sup>, em equipamento FT IR-BOMEM-MICHELSON 102 do DQ-UFSCar.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 temos os difratogramas de cinco precipitados, antes da calcinação e na figura 2 os difratogramas dos cinco precipitados calcinados a 1000°C por quatro horas.

Analisando-se os difratogramas dos precipitados, sem tratamento térmico (Figura 1), notou-se que somente os materiais das preparações d e e (difratogramas d e e da Figura 1), desenvolvem uma cristalinidade bastante definida. Os perfis dos difratogramas de a, b e c da Figura 1 revelam um grau de cristalinidade muito baixo. Quando os sólidos são calcinados a 1000°C observou-se que somente os difratogramas d e e da Figura 2 apresentaram picos de difração relativos à fase  $\alpha$ -NbOPO<sub>4</sub>, sem a presença de fases contaminantes. Os difratogramas a, b e c da Figura 2 mostraram uma segunda fase presente, conhecida habitualmente como PNb<sub>9</sub>O<sub>25</sub> que corresponde a uma relação P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.9Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A caracterização dos produtos foi obtida por comparação com o programa JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). O programa JCPDS gera difratogramas a partir do arquivo das fichas ASTM catalogadas, para a simulação das distâncias interplanares e das intensidades relativas.

As Figuras 3 e 4 mostram as curvas termogravimétrica e exploratória diferencial da preparação d (NbOPO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O).

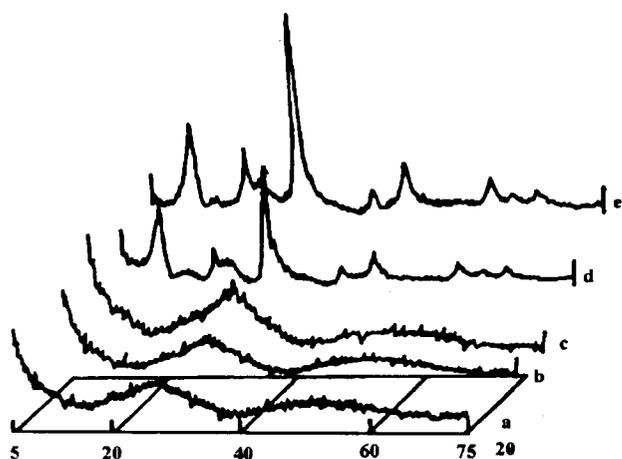


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos precipitados obtidos, antes da calcinação, correspondentes às preparações a, b, c, d e e da tabela 1.

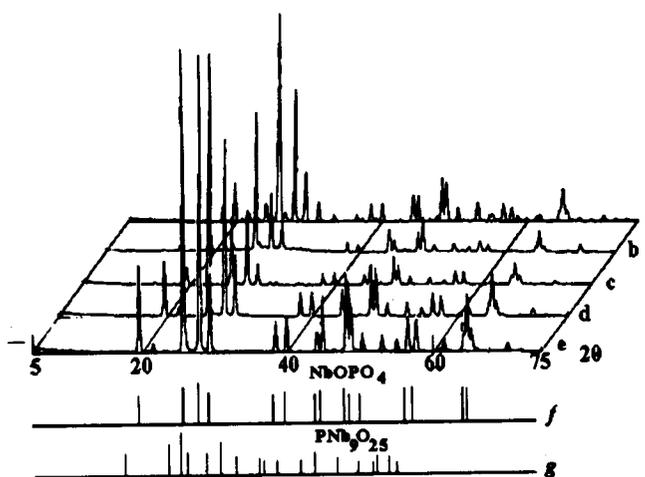


Figura 2. Difratogramas de raios-X dos precipitados depois de calcinados a 1000°C por 4 horas, correspondentes às preparações a, b, c, d e e da tabela 1. Os difratogramas f e g correspondem à simulação pelo programa JCPDS das fases  $\alpha$ -NbOPO<sub>4</sub> e PNb<sub>9</sub>O<sub>25</sub> respectivamente.

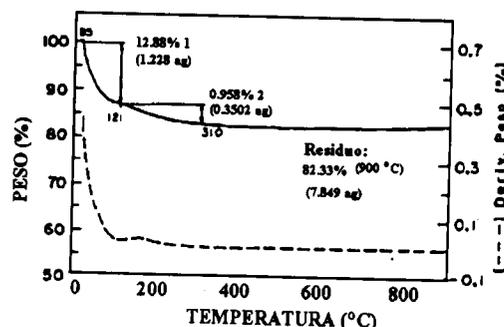


Figura 3. Curva termogravimétrica (TG) do precipitado d, NbOPO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O.

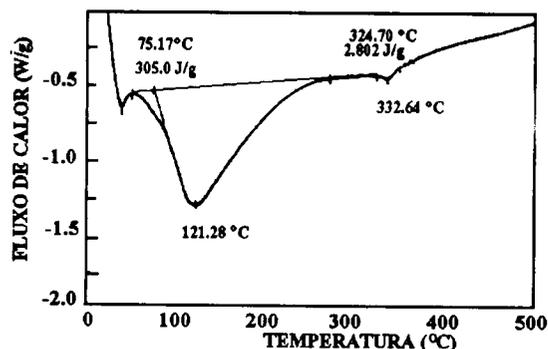


Figura 4. Curva calorimétrica exploratória diferencial (DSC) do precipitado d, NbOPO<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O.

Através do DSC (Figura 4) verificou-se, a 39°C, a presença de um pico endotérmico, acompanhado de perda de massa (Figura 3). Esse pico é atribuído à perda de água fracamente ligada à superfície do oxifosfato de nióbio(V). Na faixa de temperatura de 60 a 240°C ocorre uma banda endotérmica, também com perda de massa, que se deve, provavelmente, à eliminação de moléculas de água que estão aprisionadas nos espaços interlamelares e ligadas por pontes de hidrogênio com os oxigênios presentes nas superfícies das lamelas. O pico endotérmico a 332°C indica a eliminação das moléculas de

água reticular mais fortemente ligadas ao sólido, cujo oxigênio pertence ao poliedro de coordenação dos átomos de nióbio.

De acordo com a análise química, a amostra d seca por liofilização contém, 13,26% em massa de fósforo e 38,50% em massa de nióbio, isto representa uma relação estequiométrica P/Nb igual a 0,97. Depois da perda de água, estimada a partir do TG (Figura 3), encontrou-se uma fórmula estequiométrica  $Nb_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 4,36 H_2O$ , correspondente à fórmula  $NbOPO_{4.2,18} H_2O$ .

Na Figura 5 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho das pastilhas em KBr, contendo cada uma 1,0% em massa da amostra d.

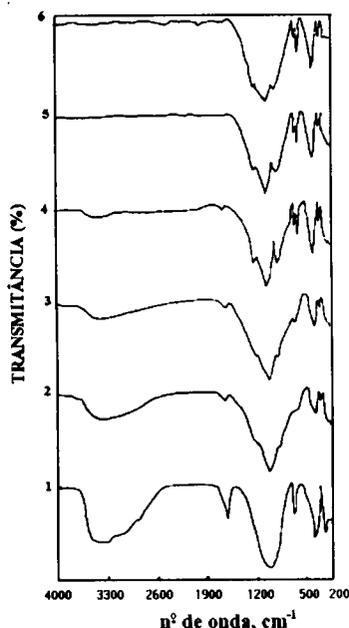


Figura 5. Espectros de absorção na região do infravermelho da amostra d: 1) sem tratamento térmico, 2) 300°C, 3) 500°C, 4) 700°C, 5) 800°C e 6) 1000°C.

Os espectros são diferentes dependendo da temperatura a que a amostra foi submetida. Até 700°C apresentam frequências de vibração  $\gamma$  ( $H_2O$ ) ao redor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  e  $\delta$  ( $H_2O$ ) em  $1630\text{ cm}^{-1}$ .

A temperaturas superiores a 800°C o sólido não apresenta água reticular ou interlamelar, resultado que está em concordância com Deulin e colaboradores<sup>6</sup>, que descreveram a desidroxilação total na temperatura de 760°C.

As frequências de vibração entre  $550$  e  $860\text{ cm}^{-1}$  são devidas aos estiramentos Nb-O e Nb=O, dentro dos octaedros  $[NbO_6]^{7-}$ . As bandas em  $1030$  a  $1150\text{ cm}^{-1}$ , caracterizam-se pelos estiramentos das ligações P-O nos tetraedros  $[PO_4]^{3-}$  e em  $425\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação dos mesmos grupos. A banda na região  $380$ - $400\text{ cm}^{-1}$  deve ser característica das vibrações de deformação assimétrica O-P-O.

O processo de preparação de oxifosfato de nióbio(V) hidratado, partindo de soluções alcalinas de niobato de potássio, apresenta a vantagem da solubilidade em água desse composto e foi descrito em pelo menos duas publicações: Hahn<sup>7</sup> e Deulin e colaboradores<sup>6</sup>. Os métodos utilizados se diferenciam do método empregado neste trabalho, pelo uso de ácidos minerais (nítrico ou clorídrico).

O fosfato de nióbio com a estequiometria P/Nb mais próxima de 1, sintetizado por Deulin e colaboradores<sup>6</sup> foi obtido com relação atômica em torno de 0,88. Para precipitar esse fosfato foi necessária uma relação molar de  $P_2O_5/Nb_2O_5$ , na solução, próxima de vinte e com adição de uma solução de ácido nítrico 2M.

A vantagem do método descrito neste trabalho, em relação ao de Deulin e colaboradores<sup>6</sup>, é o uso de concentrações mais baixas de ácido fosfórico (aproximadamente a metade), produzindo nessas condições fosfato de nióbio com relação mais próxima de 1 (0,97).

Hahn<sup>7</sup> em seu trabalho não descreve com detalhes a preparação de oxifosfato de nióbio, mas apenas cita o uso de um grande excesso de ácido fosfórico.

Com o processo de preparação empregado, conseguiu-se partículas com diâmetro médio de  $5,5\text{ }\mu\text{m}$ . A densidade do sólido obtido experimentalmente por picnometria foi de  $2,55\text{ g/cm}^3$ , portanto, em boa concordância com os valores encontrados por Chernorukov e colaboradores<sup>2</sup> que são:  $2,52\text{ g/cm}^3$  para o oxifosfato mono-hidratado e  $2,57\text{ g/cm}^3$  para o tri-hidratado.

#### 4. CONCLUSÕES

A obtenção de oxifosfato de nióbio(V) hidratado, através do hexaniobato de potássio ( $K_8Nb_6O_{19} \cdot 16H_2O$ ), sem a presença de outras fases contaminantes, está intimamente ligada à porcentagem de P expressa em  $P_2O_5$  no meio de reação durante o processamento. Neste trabalho, nas condições experimentais descritas, a relação molar  $P_2O_5/Nb_2O_5$  igual ou superior a 10,45 na solução inicial, permitiu obter oxifosfato de nióbio(V) hidratado com relação estequiométrica P/Nb igual a 1.

Os resultados das análises de difração de raios-X, de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, e da análise térmica por termogravimetria mostraram que acima de 800°C o material está desidratado e, portanto, o produto final do tratamento térmico é o oxifosfato de nióbio(V) cristalino,  $\alpha$ - $NbOPO_4$ .

A análise do difratograma de raios-X da amostra  $NbOPO_4 \cdot nH_2O$  calcinada a 1000°C, mostrou que ocorreu uma retração na direção [001]. O espaçamento basal variou de  $7,80\text{ \AA}$  ( $NbOPO_{4.2,18}H_2O$ ) para  $4,11\text{ \AA}$  ( $\alpha$ - $NbOPO_4$ ). Isto se deve à saída das moléculas de água que ocupavam o espaçamento interlamelar.

#### 5. REFERÊNCIAS

1. Sukharev, Y.I.; Egorov, Y.V.; Pustovalov, N.N.; *J. Appl. Chem. USSR.*, (1972), **45**, 2321.
2. Chernorukov, N.G.; Egorov, N. P.; Mochalova, I.R.; *Russ. J. Inorg. Chem.*, (1978), **23**, 1627.
3. Longo, J.M.; Kierkegaard, P.; *Acta Chem. Scand.*, (1966), **20**, 72.
4. Beneke, K.; Lagaly, G.; *Inorg. Chem.*, (1983), **22**, 1503.
5. Bruque, S.; Martinez-Lara, M.; Moreno-Real, L.; Jimenez-Lopez, A.; Casal, B.; Ruiz-Hitzky, E.; Sanz, J.; *Inorg. Chem.*, (1987), **26**, 847.
6. Deulin, G.I.; Dushin, R.I.; Krylov, V.N.; Pitalev, V.G.; Pospelov, A.A.; Chukklantsev, V.G.; *Zh. Prakt. Khim.*, (1980), **53**, 488.
7. Hahn, R.B.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1951), **73**, 5091.
8. Deulin, G.I.; Egorova, N.V.; Krylov, V.N.; Pitalev, V.G.; Pospelov, A.A.; Slobodchikhova, L.M.; *J. App. Chem. USSR.*, (1981), 1012.
9. Pazini, A.; Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, DQ - UFSCar. 1989, 161 p.
10. Flint, O.; *Acta Cryst.*, (1972), **A28**, 548.
11. Vogel, A.I.; Análise Inorgânica Quantitativa. Tradução por Aida Espinola. 4ª ed., Guanabara Dois, RJ, 1981.
12. Souza, J.A.; Caires, M.I.; Lima, S.C. Desenvolvimento de métodos para análise química para determinação de nióbio. Anais do 8º SEMINÁRIO DE LABORATÓRIO, Instituto Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, 18 a 20 de novembro, 1987. p.13.

Publicação financiada pela FAPESP

A. N. Correia, S. T. Gouveia, F. Belmino Romero, P. de Lima Neto

Grupo de Eletroquímica e Corrosão - Departamento de Química Analítica e Físico Química - UFC - Campus do Pici - Bloco 940 - C. P. 12.110 - CEP - 60455 - 670 - Fortaleza - CE

Recebido em 11/11/92; cópia revisada em 27/4/93

This work describes the study of CTAB, CTAOH and SDBS surfactants as metallic corrosion inhibitors. The nickel oxidation reaction in the presence of ferric ions was the reaction probe. This reaction was monitored by potentiometric technique using Pt and Ag/AgCl as working and reference electrodes, respectively. Surfactant adsorbed films were obtained by immersion of nickel in surfactant solutions at different concentrations. The surfactant solution concentration, the temperature and the medium affect the reaction rate and the kinetic measurements showed that the surfactant films change the rate determining step. The adsorption mechanism was explained using a Kinetic Model, where it is possible to determine  $y$ , which is the number of inhibitor molecules occupying one site and  $K$ , which is the binding constant.

**Keywords:** adsorption; corrosion kinetic; inhibitors.

## 1. INTRODUÇÃO

A corrosão metálica é um dos fatores limitantes da aplicação tecnológica de materiais metálicos, além de promover custos adicionais que elevam os gastos de qualquer processo onde seja necessário a utilização destes materiais. É principalmente devido às cifras econômicas envolvidas no processo de desgaste de materiais, que a ciência da corrosão vem merecendo a atenção de muitos pesquisadores com o objetivo de minimizar seus efeitos. Para compreendê-la é necessário conhecer seus fundamentos básicos e as propriedades de substâncias orgânicas e inorgânicas que possam promover uma maior resistência à corrosão. Substâncias químicas (orgânicas ou inorgânicas) que são capazes de reduzir a velocidade da reação de corrosão de materiais presentes em um dado meio agressivo são denominadas de inibidores. O estudo e aplicação de inibidores é sempre importante para estimar, qualitativa e quantitativamente, a ação destes compostos na cinética de corrosão.

De um modo geral, os inibidores são classificados em: a) inibidores anódicos e catódicos, dependendo da ação destes na reação anódica ou catódica do processo de corrosão, respectivamente; b) inibidores de adsorção, os quais afetam a cinética do processo através da adsorção na superfície metálica<sup>1</sup>. Putilova et al.<sup>2</sup> apresentam outra forma de classificação. Segundo estes autores, o inibidor que forma uma camada protetora na superfície metálica, é denominado inibidor do tipo A; quando este reduz a agressividade do meio é denominado de Tipo B; e quando simultaneamente forma uma camada adsorvida na superfície e afeta o meio agressivo, classifica-se como inibidor misto AB.

Uma forma quantitativa de avaliar a ação de um inibidor é através da eficiência de inibição, que é expressa em termos percentuais pela equação:

$$Z = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \cdot 100 \quad (1)$$

onde  $Z$  é a eficiência de inibição,  $V_0$  é a velocidade de corrosão na ausência do inibidor e  $V_1$  é a velocidade de corrosão na presença do inibidor. A eficiência de inibição ( $Z$ ) é o decréscimo percentual na velocidade de corrosão de um dado

material quando um inibidor é adicionado ao meio ao qual está submetido este material.

As moléculas orgânicas inibem o processo de corrosão por adsorção na interface metal-solução, sendo que diversos parâmetros afetam este processo: a) temperatura, b) concentração, c) velocidade de fluxo do meio, d) mistura de inibidores em um mesmo meio, e) natureza da superfície metálica, f) potencial eletroquímico da interface metal-solução<sup>2,3</sup>. Existem tres modelos físicos que tentam explicar a ação dos inibidores adsorvidos na cinética de corrosão metálica. O modelo da adsorção propõe que a ação dos inibidores deve-se ao fato de que estas substâncias estão adsorvidas na superfície metálica bloqueando os sítios ativos das reações anódicas e catódicas. O modelo do sobrepotencial está baseado no fato de que as substâncias adsorvidas podem aumentar a polarização catódica do metal, diminuindo assim a velocidade do processo. O terceiro modelo está baseado na formação de um filme adsorvido do inibidor na superfície metálica<sup>2</sup>. A diferença entre o modelo do filme adsorvido e o modelo da adsorção está no fato de que este último está baseado simplesmente na adsorção e desorção do inibidor, e isto não é suficiente para explicar alguns resultados experimentais, podendo citar como exemplo experimentos com iodeto de tetrafenilfosfônio contendo isótopo radioativo de iodeto<sup>2</sup>. Estes experimentos mostraram que este inibidor adsorvia-se fortemente à superfície metálica em meio de ácido sulfúrico e que este não desaparecia da superfície metálica, mesmo após ter sido retirado e lavado com água. Pelo modelo do filme adsorvido, a adsorção física é a primeira etapa da formação de um filme protetor, ou seja, quando a adsorção ocorre esta facilita a formação de um filme protetor.

Os surfactantes tem apresentado aplicações na indústria eletrometalúrgica devido a sua ação abrilhantadora, mas a aplicação destes compostos como inibidores de corrosão metálica tem sido pouco explorada e seu mecanismo de ação ainda não está perfeitamente esclarecido<sup>4</sup>. Este trabalho tem como objetivo estudar a aplicação de surfactantes (CTAB, CTAOH e SDBS) como inibidores de corrosão metálica e analisar a ação mecanística destes compostos na cinética do processo. Escolheu-se a reação de oxidação do níquel metálico na presença de íons férrico como reação de prova, por ser esta uma reação cuja cinética é bastante conhecida<sup>5,6</sup>.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A adsorção dos surfactantes dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), recristalizado em mistura etanol-água 1:1, brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) (Merck) e hidróxido de cetil trimetilamônio (CTAOH), obtido a partir da passagem de CTAB em uma resina trocadora de ânions, foi feita através da imersão de uma tela de níquel metálico de pureza 99,5%, 100 mesh e área geométrica de 4 cm<sup>2</sup> durante 10 minutos em soluções aquosas (água destilada e deionizada) dos surfactantes em diferentes concentrações. Em seguida a tela de níquel foi imersa e suspensa em uma solução de íons férrico (FeCl<sub>3</sub> 0,5 M e Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,5 M e pH = 1) através de um fio de nylon.

A reação de corrosão do níquel em soluções de íons férrico pode ser representada estequiometricamente por:



e foi monitorada por meio de medidas potenciométricas utilizando-se um potenciômetro Knick e um eletrodo combinado de platina e Ag/AgCl, onde o potencial medido é uma função da razão de atividade dos íons Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> ( $a_{\text{Fe}^{3+}} / a_{\text{Fe}^{2+}}$ ) devido a:

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = 197 \text{ mV a } 25^\circ\text{C}$$

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (2)$$

$$E_{\text{M}} = E_{\text{Pt}} - E_{\text{Ag/AgCl}} \quad (3)$$

onde:  $E_{\text{Ag/AgCl}}$  = Potencial do Eletrodo de Referência Ag/AgCl

$E_{\text{Pt}}$  = Potencial do Eletrodo de Platina

$E_{\text{M}}$  = Potencial Medido Experimentalmente

sendo que os experimentos foram acompanhados por um período de 30 minutos e nas temperaturas de 25°C, 35°C, 42°C e 50°C.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através do monitoramento potenciométrico da reação:



é possível acompanhar a variação da razão de atividades dos íons Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> ( $a_{\text{Fe}^{3+}} / a_{\text{Fe}^{2+}}$ ) conforme a equação de Nernst e esta, através da estequiometria, a perda de massa do níquel. Romero<sup>5,6</sup> demonstrou matematicamente que a velocidade de corrosão do níquel pode ser obtida a partir da taxa de variação de EM em relação ao tempo e que é dada pela expressão:

$$v = \frac{fFC}{2RT} \cdot e^{-(E-E^0)F/RT} \frac{dEM}{dt} \quad (4)$$

onde:

$$f = a_{\text{Fe}^{3+}} [\text{Fe}^{3+}] / a_{\text{Fe}^{2+}} [\text{Fe}^{2+}]$$

C = Concentração inicial de íons Fe<sup>3+</sup>

E = Potencial medido no instante t = 0

E<sup>0</sup> = Potencial Padrão

$\frac{dEM}{dt}$  = Declividade obtida da curva potencial (mV) versus tempo

(min.) nos instantes iniciais da reação.

v = Velocidade de formação de íons Fe<sup>2+</sup> em moles.l<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, relacionada estequiometricamente à do níquel oxidado.

F = Faraday

R = Constante universal dos gases

T = Temperatura

As figuras 1 e 2 mostram curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo, obtidas a partir do acompanhamento potenciométrico da reação de oxidação do níquel metálico em FeCl<sub>3</sub> 0,5 M e pH igual a 1.

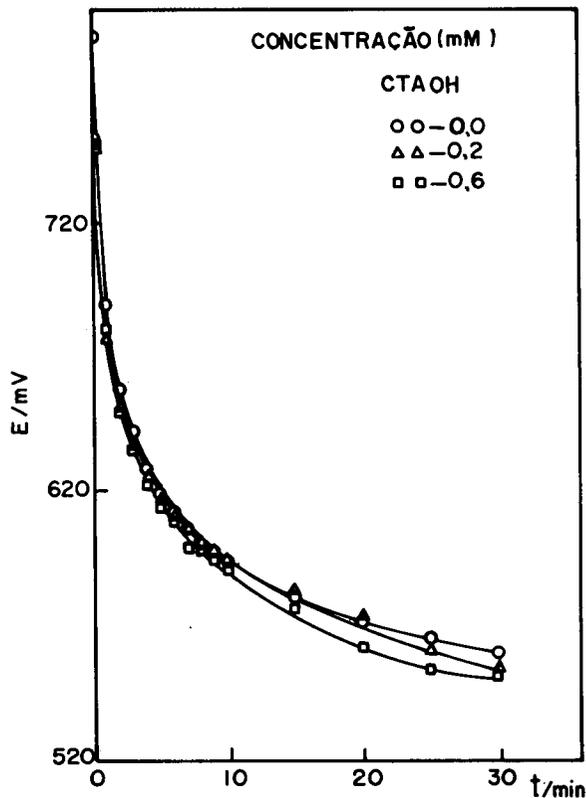


Figura 1. Efeito da adsorção de CTAOH na cinética de corrosão do níquel metálico em FeCl<sub>3</sub> 0,5 M e pH = 1 a 25°C.

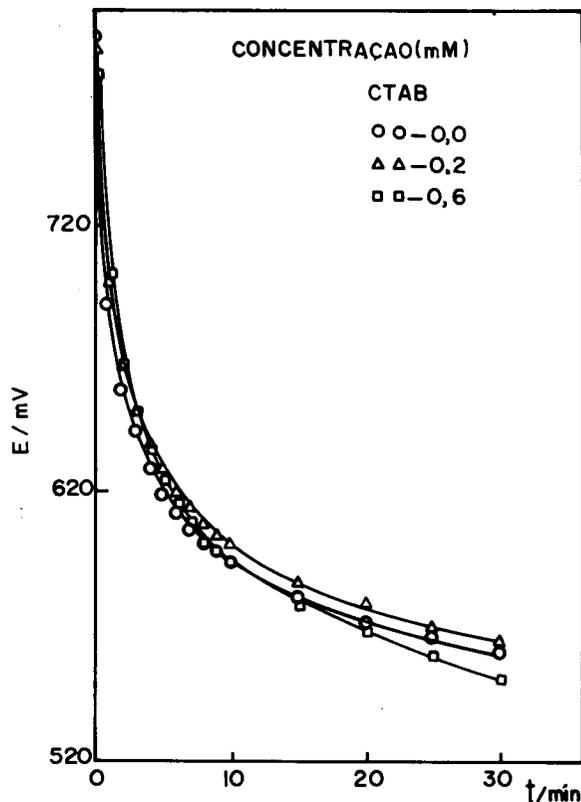


Figura 2. Efeito da adsorção de CTAB na cinética de corrosão do níquel metálico em FeCl<sub>3</sub> 0,5 M e pH = 1 a 25°C.

Estas figuras mostram que os surfactantes adsorvidos diminuem a velocidade da reação e que a inibição está relacionada à concentração de solução aquosa destes, na qual o níquel foi previamente imerso.

A análise cinética foi realizada através do método da velocidade inicial<sup>5,7</sup>, já que a equação 4 é válida para os momentos iniciais da reação. A variável de trabalho foi as distintas concentrações das soluções de surfactantes, onde os resultados estão apresentados na Tabela 1. É importante notar na Tabela 1, que quando a concentração de CTAB e CTAOH é 0,8 mM, a eficiência de inibição é menor em relação às demais concentrações estudadas. Em estudos prévios<sup>8</sup> foi verificado que o CTAB forma micelas em solução aquosa quando sua concentração atinge 0,8 mM. A concentração na qual ocorre a formação de micelas é denominada de concentração micelar crítica (CMC). Portanto, a formação de micelas diminui a eficiência do surfactante como inibidor do processo de corrosão metálica.

**Tabela 1.** Efeito da Adsorção da CTAB e CTAOH na Cinética de Corrosão do Níquel Metálico na Presença de íons Férrico, em FeCl<sub>3</sub> 0,5 M e pH = 1.

C(mM)	Z (%)	
	CTAB	CTAOH
0,2	14,5	26,5
0,6	26,0	29,4
0,8	10,1	14,3
1,0	23,1	20,0
1,4	39,2	25,4

O meio, no qual ocorre a reação, é um fator importante que afeta a cinética da reação. Por isso foram efetuados estudos em meio de íons cloro e nitrato utilizando o surfactante aniônico SDBS, e os resultados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Efeito da Adsorção de SDBS na Cinética de Corrosão do Níquel Metálico na Presença de íons Férrico em meio de FeCl<sub>3</sub> 0,5 M e Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,5 M.

C (mM)	dEM/dt (mV/min)	
	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
0,0	108,6	70,6
0,1	102,3	66,1
1,0	58,1	21,4
3,0	37,5	30,8

Os resultados da Tabela 2 mostram que a velocidade de corrosão é sempre menor em meio de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Este fato pode estar relacionado ao raio do ânion. Sendo o raio do íon NO<sub>3</sub><sup>-</sup> maior que o raio do íon Cl<sup>-</sup>, 1,89 e 1,81 respectivamente<sup>9,10</sup>, este promove uma maior resistência ao transporte dos íons férrico da solução para a superfície metálica.

Algumas considerações podem ser feitas para explicar o efeito inibidor dos surfactantes SDBS, CTAB e CTAOH na cinética da reação. Em princípio, o surfactante adsorvido na superfície do níquel bloqueia os sítios ativos dificultando a adsorção dos íons férrico, conseqüentemente diminuindo a velocidade da reação. Admitindo que o surfactante adsorvido forme um filme na superfície do níquel, isto sugere que o aumento da concentração da solução, na qual o níquel foi previamente imerso,

aumenta a espessura do filme, promovendo assim, uma maior resistência à difusão dos íons férrico através deste.

A velocidade de corrosão está relacionada ao número de sítios ativos não recobertos pelo inibidor, ou seja, a velocidade de dissolução do níquel está relacionada ao grau de recobrimento da superfície ( $\theta$ ), sendo  $\theta$  uma função da concentração do inibidor. Assumindo uma relação direta entre a eficiência de inibição (Z) e o grau de recobrimento ( $\theta$ ), pode-se fazer uma análise do mecanismo de adsorção dos surfactantes, onde o valor de  $\theta$  pode ser determinado utilizando a equação abaixo<sup>11,12</sup>:

$$\theta = 1 - \frac{(dEM/dt)_1}{(dEM/dt)_0} \quad (5)$$

onde  $(dEM/dt)_1$  e  $(dEM/dt)_0$  são respectivamente, a declividade da curva potencial (mV) versus tempo (min.) nos instantes iniciais da reação na presença e na ausência do filme adsorvido.

El-Awady et al.<sup>13,14</sup> propuseram um modelo cinético para relacionar o grau de recobrimento da superfície em função da concentração do inibidor, assumindo que o processo ocorre por adsorção de uma dada molécula do inibidor a um número  $1/y$  de sítios ativos da superfície, de acordo com:



onde  $y$  é o número de moléculas do inibidor ocupando um sítio ativo, produzindo assim a relação abaixo<sup>14</sup>:

$$\log [\theta/(1-\theta)] = \log K' + y \log [I] \quad (6)$$

sendo: [I] = concentração do inibidor

$$K' = K^{1/y} \quad (7)$$

onde  $K$  é a constante de recobrimento, a qual relaciona as interações entre as moléculas adsorvidas e a superfície metálica. Quando o valor de  $y$  é menor que um, significa que uma molécula do surfactante ocupa mais de um sítio ativo, e quando  $y$  é maior que um ocorre a formação de múltiplas camadas. Os parâmetros  $y$  e  $K$  podem ser obtidos do gráfico  $\log[\theta/(1-\theta)]$  vs.  $\log [I]$ .

O modelo de El-Awady pressupõe um equilíbrio na interface metal-solução. Isto significa que existe uma concentração [I] do inibidor no seio da solução, o que não é observado neste trabalho já que, após o equilíbrio de adsorção ter sido atingido, o níquel foi transferido para a solução de íons férrico. Para que possa ser feita uma análise da adsorção dos surfactantes CTAB, CTAOH e SDBS na superfície do níquel em termos deste modelo de isoterma de adsorção deve-se admitir que: a) o modelo se aplica à faixa de concentração estudada; b) nos instantes iniciais da reação, a 25°C, a velocidade de desorção dos surfactantes é muito lenta, de modo que nos instantes iniciais não ocorre desorção. Desta forma, o modelo de El-Awady pode ser aplicado e estes experimentos podem ser válidos como um meio "ex-situ" de determinar o grau de recobrimento.

A Figura 3 mostra o gráfico de  $\log [\theta/(1-\theta)]$  vs.  $\log [I]$  para os surfactantes SDBS, CTAB e CTAOH, a partir dos resultados obtidos em FeCl<sub>3</sub> 0,5 M, e a Tabela 3 mostra os valores de  $y$  e  $K$  determinados a partir destes resultados.

Segundo El-Awady et al. os valores fracionários do número de sítios ativos ( $y$ ), determinados por este método, é devido a que uma molécula adsorvida em um sítio dificulta a adsorção de uma outra molécula em um sítio vizinho. Os valores de  $K$  mostram que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas dos surfactantes e a superfície decrescem na ordem: CTAOH > SDBS > CTAB.

A temperatura é um parâmetro importante na cinética de uma reação por permitir que se determine a energia de ativação do processo. O filme adsorvido de SDBS foi escolhido para avaliar a energia de ativação da reação na presença de

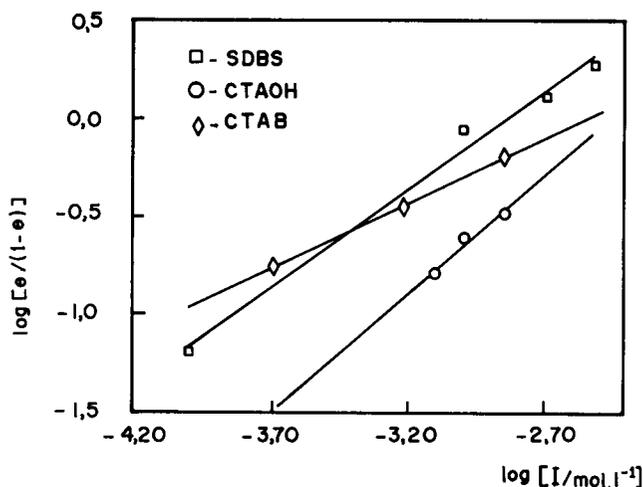


Figura 3. Gráfico de  $\log [\theta/(1-\theta)]$  vs.  $\log [I]$  para aplicação do modelo cinético à adsorção dos surfactantes CTAOH, CTAB e SDBS.

Tabela 3. Parâmetros Obtidos para a Adsorção de SDBS, CTAB e CTAOH a Partir da Aplicação do Modelo Cinético de El-Awady et al.<sup>10</sup>

SURFACTANTE	MODELO CINÉTICO	
	y	K
SDBS	1,0	708
CTAB	0,7	260
CTAOH	1,2	933

um filme adsorvido de surfactante. A Figura 4 mostra o diagrama de Arrhenius na presença e na ausência de um filme adsorvido de SDBS, obtido na imersão da tela de níquel em uma solução de SDBS na concentração de 3,0 mM.

Os resultados apresentados na Figura 4 mostram que o SDBS é mais efetivo como inibidor a 25°C e que em tempe-

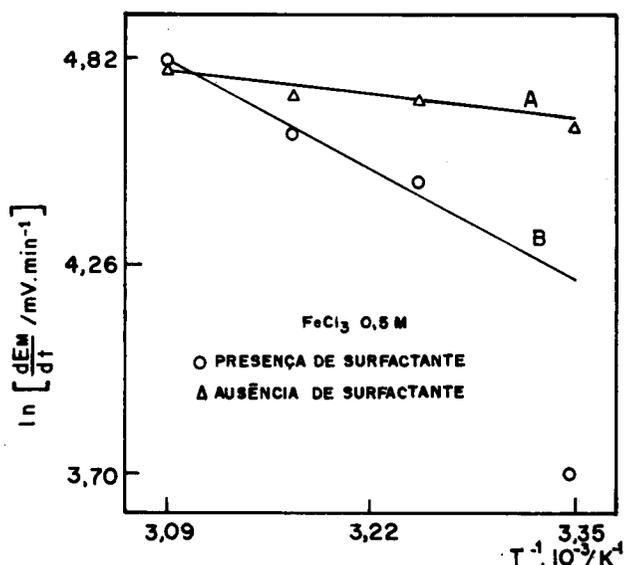
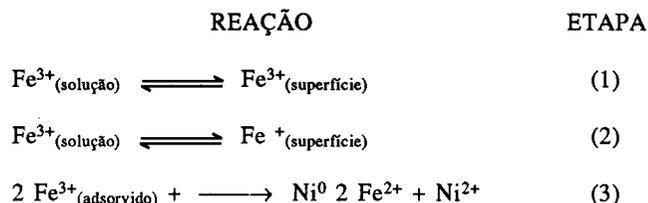


Figura 4. Efeito da adsorção de SDBS na energia de ativação da cinética de corrosão do níquel metálico em  $FeCl_3$  0,5 M. (O) na presença; ( $\Delta$ ) na ausência de um filme adsorvido de SDBS.

raturas mais elevadas o filme de SDBS perde seu caráter inibidor. Isto deve-se certamente a velocidade de desorção do filme ser muito lenta a 25°C e a uma desestruturação do filme, devida a elevação da temperatura, que favorece a desorção. Os valores da energia de ativação determinados a partir da Figura 4 em 0,0 e 3,0 mM de SDBS foram 1,21 e 4,50 Kcal, respectivamente.

Os valores de y determinados pelo modelo de El-Awady e apresentados na Tabela 3 sugerem que os surfactantes adsorvidos apresentam um recobrimento máximo de uma monocamada. Com esta consideração, neste trabalho é sugerido um mecanismo reacional constituído das seguintes etapas:



Neste mecanismo, a etapa (1) caracteriza o processo do transporte do íon férrico da solução à superfície do níquel, a etapa (2) é a adsorção do íon férrico à superfície do níquel e a etapa (3) é a reação do íon férrico adsorvido com o níquel metálico.

Foi verificado experimentalmente que, na ausência de inibidores, a reação de oxidação do níquel em presença de íons férricos é controlada pelo transporte de massa (etapa (1))<sup>5,6</sup>. O valor da energia de ativação, para esta reação na presença do filme adsorvido, sugere que a etapa determinante da reação (EDR) seja a adsorção dos íons férrico à superfície do níquel (etapa (2)). Esta mudança na EDR da reação deve-se ao fato de que o surfactante adsorvido bloqueia os sítios ativos para a adsorção dos íons férrico, requerendo, assim, uma maior energia para que o processo de adsorção dos íons férricos ocorra. Esta é a hipótese mais provável para justificar a mudança na EDR, já que, sendo a espessura máxima do filme de apenas uma monocamada, não há difusão dos íons férrico através do filme e portanto, os surfactantes adsorvidos apenas bloqueiam os sítios ativos dificultando a adsorção destes íons.

#### 4. CONCLUSÃO

Os surfactantes estudados mostraram-se efetivos como inibidores de corrosão, estando a eficiência do processo relacionada com a concentração da solução aquosa do surfactante, com o meio reacional e com a temperatura.

O modelo cinético apresentou uma boa correspondência com os resultados experimentais, permitindo determinar o número de sítios bloqueados e a constante de recobrimento para cada surfactante.

Os filmes formados atuam no mecanismo da reação promovendo uma mudança na etapa determinante da reação. Na ausência do filme, a etapa determinante da reação é o transporte de massa, enquanto que na presença do filme a etapa determinante da reação passa a ser a adsorção de íons férrico na superfície metálica, sendo esta a principal ação mecanística dos surfactantes como inibidores de corrosão metálica.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da UFC pelo apoio de infra-estrutura e bolsas concedidas.

## REFERÊNCIAS

1. Pourbaix, M.; "Lectures on Electrochemical Corrosion", Plenum Press, New York, (1973).
2. Putilova, I. N.; Balezin, S. A.; Baraunik, V. P.; "Metallic Corrosion Inhibitors", Pergamon Press (1960).
3. Riggs Jr., O. L.; "Corrosion Inhibitors", Ed. C. C. Nathan, 2- Edição, NACE, Houston, Texas (1974).
4. Ramachandra Rao, S.; "Surface Phenomena", Hutchinson Educations LTD, London, (1972).
5. Romero, F. B.; "Cinética de Corrosão do Níquel em Solução Aquosa de Cloreto Férrico", Dissertação de Mestrado, PUC, R.J. (1975).
6. Romero, F. B.; Souza Filho, L. G.; Darwish, F. A. I.; El-Nagar, M. M. A. A.; *Metalurgia-ABM*, (1979), **35**, 265, 815.
7. Avery, H. E.; "Cinética Química Básica y Mecanismos de Reacción", Editorial Reverté, S. A., Barcelona (1982).
8. Correia, A. N.; Gouveia, S. T.; Romero, F. B.; Lima Neto, P., Anais do VIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Campinas, Abril, 21-26 (1992).
9. Douglas, B. E.; McDaniel, D. H.; Alexander, J. J.; "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 2-Edição, John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y.(1983).
10. Lee, J. D.; "Química Inorgânica, Um Novo Texto Conciso", Tradução da 3-Edição Inglesa, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo (1977).
11. Sheir, L. L.; *Corrosion, Metal/Environment Reactions*", Newnes-Butterworths, London (1976).
12. Agrawai, R.; Namboodhiri, T. K. G.; *Corr. Sci.*, (1990), **30**, 37.
13. El-Awady, A. A.; Abd-El-Nabey, B. A.; Aziz, S. G.; Khalifa, M.; Al-Ghamady, H. A., *Int. J. Chem.*, (1990), **1**, 169.
14. El-Awady, A. A.; Abd-El-Nabey, B. A.; Aziz, S. G., *J. Electrochem. Soc.*, (1992), **139**, 2149.